

## ===== WPI =====

TI - Modified epoxy] resin prodn. - by reacting epihalohydrin] epoxy] resin with polymerised fatty acid and then with isocyanate cpd.

AB - J56061426 Modified epoxy resin is produced by reacting (A) polyvalent phenol epihalohydrin type epoxy resin with (B) polymerised fatty acid, reacting the reaction prod. with (C) isocyanate gp.-contg. cpd., or reacting (A) with (C) and reacting the reaction prod. with (B) in amt. above 2 equivs. of epoxy gp. per equiv. of carboxyl gp. and above 4 equivs. OH gp. per equiv. isocyanate gp.

- Pref. (A) is prepd. by reaction of, e.g., bisphenol A, bisphenol F, catechol, resorcinol with epichlorohydrin, etc. Bisphenol A - epichlorohydrin epoxy resin is pref. used. (B) is obtd. by dimerising the unsatd. fatty acid contained in natural fat and oil (e.g. bean oil, cotton seed oil). (C) pref. includes polyester polyol, isocyanate gp.-contg. urethane prepolymer. The reaction temp. is 50-300 deg.C for the reaction of (A) with (B) and 40-150 deg.C for reaction of OH gp.-contg. epoxy resin with (C).

- The modified resin has excellent flexibility and impact resistance.

PN - JP56061426 A 19810526 DW198128 000pp

PR - JP19790138370 19791025

PA - (SUMO ) SUMITOMO CHEM CO LTD

MC - A05-A01D A10-E01

DC - A21

IC - C08G59/14 ;C08L27/06 ;C09K3/10

AN - 1981-50809D [28]

## ===== PAJ =====

TI - PRODUCTION OF MODIFIED EPOXY RESIN

AB - PURPOSE: To produce a modified epoxy resin having excellent flexibility, impact resistance, water resistance, adhesion, etc., by reacting a polyhydric phenol-epihalohydrin type epoxy resin with a polymerized fatty acid and an isocyanato group-containing compound.

- CONSTITUTION: Two to ten (2-10) eq. of epoxy groups contained in (A) a polyhydric phenol-epihalohydrin type epoxy resin are reacted with 1eq. of carboxyl groups contained in (B) a polymerized fatty acid at 50-300 deg.C in an inert solvent and in an inert gas atmosphere to obtain (C) a hydroxyl group-containing epoxy resin. Then, at least 4eq., pref., 5-50eq. of hydroxyl groups contained in said component (C) are reacted with 1 eq. of isocyanato groups contained in (D) a compound containing at least one active isocyanato group in the molecule, at 40-150 deg.C in the presence or absence of a catalyst in a sufficiently dehydrated system.

PN - JP56061426 A 19810526

PD - 1981-05-26

ABD - 19810811

ABV - 005124

AP - JP19790138370 19791025

GR - C066

PA - SUMITOMO CHEM CO LTD

IN - KANEKAWA SHUICHI; others: 02

I - C08G59/14

SI - C08L27/06 ;C09K3/10

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—61426

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/14  
// C 08 L 27/06  
C 09 K 3/10

識別記号

庁内整理番号  
2102—4 J  
6946—4 J  
6526—4 H

⑯ 公開 昭和56年(1981)5月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 変性エポキシ樹脂の製造方法

大阪府泉南郡田尻町吉見620—3  
1

⑰ 特 願 昭54—138370

⑰ 発 明 者 神尾邦政

⑱ 出 願 昭54(1979)10月25日

豊中市曾根東町2丁目10番3号

⑲ 発 明 者 金川修一

⑱ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市阿倍野区阪南町3丁目20  
番26号

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲ 発 明 者 川上和則

⑲ 代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

変性エポキシ樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

多価フェノール・エピハロヒドリン型エポキシ樹脂(A)、重合脂肪酸(B)およびイソシアネート基含有化合物(C)を必須成分とし、(A)と(B)を反応させたのちこの反応生成物に(C)を反応させるか、或いは(A)と(C)を反応させたのちこの反応生成物に(B)を反応させてなり、かつそれぞれの反応時における反応原料の割合が、それぞれの反応に対応してカルボキシ基/当量に対してエポキシ基が2当量以上、イソシアネート基/当量に対して水酸基が4当量以上であることを特徴とする変性エポキシ樹脂の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は変性エポキシ樹脂、特に可撓性および耐衝撃性に優れた変性エポキシ樹脂の製造方法に関する。

一般に、ビスフェノールA・エピクロロヒド

リン型エポキシ樹脂に代表されるエポキシ樹脂は可撓性に乏しく、歪みに対して脆い欠点を有し、また衝撃強度が弱く、低温における脆化が大きい等の欠点を有している。

これらの欠点を改良するものとして、ダイマー酸のグリシジルエステル、ポリエーテル、ポリオールのグリシジルエーテル、液状ゴム変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、脂肪酸変性エポキシ樹脂等の可撓性エポキシ樹脂が使用されたり、硬化剤としてポリアミド類(ダイマー酸とポリアミン類の縮合物等)、長鎖アミン(ポリエーテルジアミン、脂肪酸変性アミン等)などの可撓性硬化剤が使用されたりしている。

しかし、可撓性エポキシ樹脂を使用する場合には、可撓性は付与されても、これを接着剤等として使用した場合に接着力が低下するという問題があり、また可撓性硬化剤を使用した場合には硬化速度が遅くなり、またエポキシ樹脂や硬化剤との相溶性に乏しく、耐水性、密着性、耐蝕

性等の硬化物性を損なうという問題があった。

このようなことから、本発明者らはこれら諸問題を解決し、かつ可撓性に優れたエポキシ樹脂について検討の結果、以下に述べる特定の方法により製造される変性エポキシ樹脂が、前記目的に極めて有用であることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、多価フェノール・エビハロヒドリン型エポキシ樹脂(A)、重合脂肪酸(B)およびイソシアネート基含有化合物(C)を必須成分とし、(A)と(B)を反応させたのちこの反応生成物に(C)を反応させるか、或いは(A)と(C)を反応させたのちこの反応生成物に(B)を反応させてなり、かつそれぞれの反応時における反応原料の割合が、それぞれの反応に対応してカルボキシル基/当量に対してエポキシ基が2当量以上、イソシアネート基/当量に対して水酸基が4当量以上であることを特徴とする変性エポキシ樹脂の製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

(3)

コール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール、ポリオキシペンタメレングリコール、ポリオキシエチレプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールまたはそのモノアルキルエーテルもしくはモノアルキルエステルまたは脂肪族ジカルボン酸とジオール類の共重合によつて得られるポリエステルポリオールまたはそのモノアルキルエーテルもしくはモノアルキルエステル等のアルコール類にトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーが好ましく使用できる。

これらエポキシ樹脂(A)、重合脂肪酸(B)およびイソシアネート基含有化合物(C)の反応にあたりその反応順序としては、水酸基を含有しないか

(5)

本発明で用いられる多価フェノール・エビハロヒドリン型エポキシ樹脂(A)とは、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ハロゲン化ビスフェノールA、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、イソプロペニルフェノールダイマー等の多価フェノールとエピクロロヒドリン等のエビハロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂であつて、これらのうち、特にビスフェノールA・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

本発明で用いられる重合脂肪酸(B)としては、天然油脂類(大豆油、棉実油、ナタネ油、トール油、牛脂等)に含まれる不飽和脂肪酸を二量化して得られるものが代表的なものとして挙げられ、二量化反応で副生する三量体や未反応脂肪酸を若干含有しているのが一般的である。

また本発明で用いられるイソシアネート基含有化合物(C)としては、分子中に少なくとも1個の活性イソシアネート基を有する化合物であれば何でも使用できるが、特にポリエチレングリ

(4)

或いは含有していても極めて低含量のエポキシ樹脂を使用する場合には、先ず該エポキシ樹脂と重合脂肪酸を反応させてエポキシ基と水酸基の両方を有する樹脂としたのち、これにイソシアネート基含有化合物を反応させる方法が採用され、たとえば多価フェノールとエビハロヒドリンとの高縮合物のように分子中にエポキシ基および水酸基の両方を有するエポキシ樹脂を使用する場合には、前記方法または該エポキシ樹脂とイソシアネート基含有化合物を反応させたのち、この反応生成物に重合脂肪酸を反応させる方法がとり得る。

前記(A)、(B)および(C)の三成分を同時に反応させる方法は重合脂肪酸とイソシアネート基含有化合物との反応が副反応として生じるので好ましくない。

上記反応において、それぞれの反応時における反応原料割合はそれぞれの反応に対応して、カルボキシル基/当量に対してエポキシ基が2当量以上、好ましくは2~10当量、イソシア

(6)

ネート基/当量に対して水酸基が4当量以上、好ましくは5~50当量の範囲であり、この範囲よりそれぞれエポキシ基又は水酸基が少ない場合には、反応途中での反応系での増粘が著しく、遂にはゲル化に至るため目的物が得られない。

以下、エポキシ樹脂と重合脂肪酸を最初に反応せしめ、この反応生成物にイソシアネート基含有化合物を反応させることにより変性エポキシ樹脂を製造する場合について説明する。

エポキシ樹脂と重合脂肪酸との反応は無触媒下でも十分に進行するが、所望によりエポキシ基とカルボキシル基の反応を促進する触媒、例えば第2級アミン、第3級アミンあるいはその無機、有機酸塩、苛性アルカリ、イミダゾール化合物、金属ハロゲン化物等を適量添加することにより、より有効に反応を進めることができる。反応は酸価がほぼ0になる迄完全に行なわれる。

反応温度は通常50~300℃、好ましくは

(7)

かくして得られた反応生成物はエポキシ基が残存しており、更に原料のエポキシ樹脂に由来する水酸基、或いは反応により新しく生成した水酸基を含有している。

かかる水酸基含有エポキシ樹脂と先に示したようなイソシアネート基含有化合物との反応は常法により、例えば水分を十分に除去した系で触媒の存在下、或いは不存在下加熱すれば本発明の変性エポキシ樹脂を得ることができる。触媒を使用する場合は、錫化合物や第3級アミン等、当業界で公知のウレタン生成用触媒を使用することができる。反応は遊離イソシアネート基が消失する迄完全に行なわれる。

反応温度は通常40~150℃、好ましくは40~130℃の範囲が選ばれる。

この反応において、先の反応で得た水酸基含有エポキシ樹脂とイソシアネート基含有化合物の量的割合は、イソシアネート基含有化合物中のイソシアネート基/当量に対し水酸基含有エポキシ樹脂中の全水酸基が4当量以上、好まし

100~200の範囲が選ばれる。

この反応において、エポキシ樹脂と重合脂肪酸の量的割合は、重合脂肪酸中のカルボキシル基/当量に対しエポキシ樹脂中のエポキシ基が2当量以上、好ましくは2~10当量となるように選ぶことが必要である。ここでエポキシ基が2当量に満たない場合、増粘が著しく遂にはゲル化に至るため、目的とする樹脂は得られない。

反応系の粘度を調整する目的で、反応に不活性な溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール等のエステル系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系等の溶媒を使用してもよく、更に窒素等の不活性ガス雰囲気下で実施すれば色相のよい反応生成物が得られる。また反応に際してゲル化の防止、生成樹脂の保存性などの目的のためにフェノール類、キノン類、銅塩等を必要に応じて添加することができる。

(8)

くは5~50当量となるように選ぶことが必要である。ここで水酸基が4当量に満たない場合は、増粘が著しく、遂にはゲル化に至るため、目的とする樹脂は得られない。

反応系の粘度を調整し、ゲル化を防ぐためにイソシアネート基に不活性な溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、酢酸カルビトール等のエステル系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素等を用いてもよい。

本発明でいう他の方法も前記反応条件を適用することにより同様に実施される。

かくして、本発明の方法で得られた変性エポキシ樹脂は、使用に際して必要に応じて他の公知のエポキシ樹脂、例えば多価フェノールまたは多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル類、脂環式オレフィンエポキシ誘導体、エポキシ化脂肪酸およびそ

(9)

(10)

の誘導体等と併用することもでき、従来より公知の一般のビスフェノールA系エポキシ樹脂と同様に脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、変性ポリアミン、第3級アミン、ポリアミド、ポリスルフィド、酸無水物、ジシアンジアミド、フリーデルクラフツ型金属ハロゲン化物、イミダゾール、合成樹脂初期縮合物等により硬化することにより塗料、土木建築、接着剤、電気機器、ポリ塩化ビニル安定剤などの用途に好ましく使用することができ、とりわけ可撓性、耐衝撃性が要求される分野、例えば塗料、接着、シーリング、コーキング、目地、床、舗装等の用途において硬化速度、相溶性、耐水性、密着性、耐蝕性等が改良されたエポキシ樹脂として有用である。

以下実施例により本発明を詳細に説明する。

なお、例中部および多とあるのは重量単位を示す。

#### 実施例1～4

温度計、攪拌器、還流冷却器をつけた反応

(1/1)

か、或いはエポキシ樹脂として脂肪族多価アルコール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂を第1表記載に示した割合で用いた以外は実施例1～4と全く同様にして、第2表記載の変性エポキシ樹脂を得た。

器に市販のビスフェノールA・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂と重合脂肪酸を第1表に示した割合で仕込み、100℃以上に昇温し、反応系を攪拌しながらトリエチルアミンを樹脂量に対し100ppm添加した。次いで140℃まで昇温し、窒素ガス雰囲気下同温度に3時間保持し、酸価が1mg KOH/g以下になったことを確認した後、80℃まで冷却しメチルエチルケトンを加え、不揮発分を70%に調整した。次いで市販のウレタンプレポリマーを第1表に示した割合で仕込み、85℃まで昇温し、同温度に30分間保持し、赤外吸収スペクトルでイソシアネート基が消失したことを確認した後、メチルエチルケトンを留去することにより、第2表記載の変性エポキシ樹脂を得た。

#### 比較例1～3

市販のビスフェノールA・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂と重合脂肪酸またはウレタンプレポリマーいずれか一方のみを用いる

(1/2)

(1/3)

第 1 表

例	エポキシ樹脂 (部)	重合脂肪酸 (部)	ウレタンプレポリマー (部)	エポキシ基/カルボキシル基	水酸基/イソシアネート基
実施例	※1 スミエポキシELA-128 380	※4 Versadime 216 290	※5 ポリフレックス MT 175	(当量比) 2/1	(当量比) 8/1
	2 " 380	"	※6 ポリフレックスFL-85 130	2/1	5/1
	※2 スミエポキシESA-011 960	"	290 ポリフレックス MT 350	2/1	14/1
	4 " 1920	"	290 " 300	4/1	28/1
比較例	※3 スミエポキシELG-300 600	"	290 " 175	2/1	8/1
	2 スミエポキシ ESA-011 960	—	" 250	—	14/1
	3 スミエポキシELA-128 380	※4 Versadime 216 290	—	2/1	—

※1 : エポキシ当量190のビスフェノールA・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂 住友化学社品

※2 : " 480

※3 : " 3000のポリプロピレングリコール・エピクロルヒドリン型

※4 : 酸価190の重合脂肪酸 Henkel 社品

※5 : NCO含量3.0%のウレタンプレポリマー 第一工業製薬社品

※6 : " 6.5

(14)

第 2 表

例	エポキシ当量 (g/eq)	軟化点 (°C)
実施例	1 870	常温で半固体
	2 820	"
	3 1800	79
	4 950	72
比較例	1 1100	常温で半固体
	2 650	62
	3 700	常温で半固体

参考例1

実施例1～4及び比較例1～3により得られたエポキシ樹脂をブチルグリシジルエーテルで50%に希釈し、更に希釈されたものをスミエポキシELA-128で50%に混合した。即ち

変性エポキシ樹脂/ブチルグリシジルエーテル/ELA-128=25/25/50

なる配合でジシアンジアミド4phr、ベンジルジメチルアミン0.2 phrにて硬化性を測定したところ第3表の通りであった。

(15)

—193—

第 3 表

使用した変性エポキシ樹脂	180°Cゲルタイム	150°Cゲルタイム
実施例-1	5' 50"	17' 30"
" -2	5' 40"	16' 20"
" -3	5' 00"	14' 14"
" -4	5' 28"	15' 30"
比較例-1	8' 20"	29' 40"
" -2	5' 13"	16' 10"
" -3	5' 42"	17' 13"

参考例2

変性エポキシ樹脂を用いて軟鋼板の引張り剪断強度を測定した。接着剤としての配合は参考例1と同様である。

第 4 表

使用した変性エポキシ樹脂	150°C/1hr硬化	150°C/2hr硬化
実施例-1	1578g/cd	205Kg/cd
-2	161 "	220 "
-3	153 "	190 "
-4	153 "	160 "
比較例-1	94 "	110 "
-2	140 "	151 "
-3	120 "	135 "

(16完)